

Flotação reativa como alternativa sustentável para remoção de ganga carbonática presente em minérios fosfáticos

Reactive flotation as a sustainable alternative for removing carbonate gang present in phosphate ore

Amanda Carneiro¹ , Michelly Oliveira¹, Camila Souza¹, Thais Paim¹, Angélica Cruz¹, João Victor Alves¹, Mário Guimarães Junior¹

¹Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas. Av. Ministro Olavo Drummond, 25, 38180-510, São Geraldo, Araxá, MG, Brasil.

e-mail: amandaap_carneiro@hotmail.com.br, michelly@cefetmg.br, camilasouza4222@gmail.com, thaissilvapaim@gmail.com, angelica_fatimacruz@hotmail.com, joaoalves.araxa@gmail.com, mgjunior@cefetmg.br

RESUMO

A concentração de minérios fosfáticos ricos em carbonatos através de flotação convencional é dificultada devido às similaridades de suas propriedades superficiais. Assim, surge a flotação reativa baseada na retenção de dióxido de carbono produzido pelos carbonatos em meio ácido. Diante das atuais demandas de novas técnicas de concentração, este trabalho investigou a flotação reativa do minério fosfático sílico-carbonatado. Para tanto, amostras das faixas granulométricas, -10# +20# (-1,70 mm +0,84 mm) e -20# +65# (-0,84 mm +0,210 mm) foram empregadas durante o processo. Os ácidos, sulfúrico e fosfórico, bem como o polímero álcool polivinílico (PVA) foram avaliados por intermédio de ensaios de planejamento fatorial. O ácido fosfórico favoreceu a redução da relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$, bem como a elevação do teor de P_2O_5 , sendo o melhor resultado, aquele que proporcionou aumento de cerca de 30% no teor de P_2O_5 (12,3 para 16%) na faixa -20# +65#, ao utilizar 10% (v/v) de ácido fosfórico e 0,5% (m/v) de PVA. Embora tenha-se conseguido atingir, em alguns testes, o parâmetro industrial para a relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ (inferior a 1,6), o mesmo não ocorreu para os teores de MgO (inferior a 1%). Os resultados são promissores, entretanto, novos estudos com alternativas mais sustentáveis são extremamente necessários atualmente.

Palavras-chave: Flotação Reativa; Fosfato; Carbonato; Dióxido de carbono.

ABSTRACT

The concentration of carbonate-rich phosphate ores through conventional flotation is difficult due to the similarities in their surface properties. Thus, the reactive flotation based on the retention of carbon dioxide produced by carbonates in an acid medium arises. Given the current demands of new concentration techniques, this work investigated the reactive flotation of silica-carbonated phosphate ore. For that, samples from the granulometric ranges, -10# +20# (-1.70 mm +0.84 mm) and -20# +65# (-0.84 mm +0.210 mm) were used during the process. Through factorial design tests, the reagents employed were sulfuric and phosphoric acids and polymer polyvinyl alcohol (PVA). Phosphoric acid favored the reduction of the $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ ratio and the increase of the P_2O_5 grade. The best result was the one that provided an increase of about 30% in the P_2O_5 grade (12.3 to 16%) in the range -20# +65#, when using 10% (v/v) phosphoric acid and 0.5% (m/v) PVA. Although it was possible to reach, in some tests, the industrial parameter for the $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ ratio (less than 1.6), the same did not occur for the MgO contents (less than 1%). The results are promising however, new studies with more sustainable alternatives are extremely necessary nowadays.

Keywords: Reactive Flotation; Phosphate; Carbonate; Carbon dioxide.

1. INTRODUÇÃO

Com a redução da disponibilidade dos depósitos de minério fosfático com alto teor de P_2O_5 e fácil processamento, as indústrias mineradoras têm concentrado suas pesquisas em minérios de baixo teor de pentóxido de fósforo e complexidade mineralógica, como os chamados fosfatos sílico-carbonatados. Entretanto, embora diversas

técnicas de concentração sejam citadas na literatura, com exceção da flotação, as demais apresentam baixa eficiência e alto custo [1, 2].

Neste sentido, a técnica de flotação convencional também apresenta suas limitações, pois os carbonatos (calcita e dolomita), bem como a apatita, além de serem minerais levemente solúveis, possuem cálcio em sua estrutura cristalina. Sendo assim, os coletores tradicionalmente empregados na flotação de minério fosfático adsorvem em sítios ativos de cálcio na superfície dos minerais, e tornam a concentração não seletiva [3, 4].

Este cenário complexo é enfrentado pelas indústrias de fosfato presentes na Flórida (EUA), sendo o grande responsável por despertar em Ayman A. El-Midany e Hassan El-Shall, o interesse pelo assunto em questão, culminando assim, no início dos anos 2000, na criação da técnica de concentração conhecida como flotação reativa [5, 6].

A flotação reativa parte do princípio de que, a dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], quando exposta a uma solução levemente ácida com ácido sulfúrico (H_2SO_4), por exemplo, é capaz de produzir CO_2 . A inserção de um reagente (surfactante ou polímero) que recubra a superfície da partícula da dolomita, aprisionando o CO_2 produzido, promove a formação de uma bolha estável ao seu redor. Após um certo tempo de reação, o CO_2 torna o conjunto mais leve que a solução promovendo a flotação [7].

Ao empregar a técnica em ensaios piloto em um equipamento denominado de calha, EL-MIDANY *et al.* [8] conseguiram reduzir o teor de MgO de 3,04 para 0,65%, ou seja, valor este menor que o exigido pela indústria de fertilizantes, inferior à 1% [9]. Além da vantagem técnica, a flotação reativa possui vantagens ambientais. A solução ácida, mesmo saturada com íons cálcio, pode ser recirculada sem causar prejuízos ao processo. Além disso, o emprego de PVA polímero atóxico, biodegradável e solúvel em água, reduz a dissolução da dolomita e, conseqüentemente, a quantidade de íons Mg^{+2} dissolvidos na solução ácida, os quais são extremamente prejudiciais à flotação [7, 10, 11].

No Brasil, os desafios das mineradoras são similares. Por exemplo, no estado de Minas Gerais existem importantes depósitos de minério fosfático, porém com teores de carbonatos considerado elevados. E, por isso, sua concentração se torna complexa.

Deste modo, frente aos resultados insatisfatórios obtidos pelas técnicas de flotação tradicionais na concentração de minérios fosfáticos ricos em carbonatos, e, diante dos resultados promissores atingidos pela técnica de flotação reativa, este trabalho tem como principal objetivo propor uma alternativa sustentável e sem precedentes na concentração de minério fosfático carbonatado, proveniente de Patrocínio (MG).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Foi empregado o minério fosfático rico em carbonatos proveniente de Patrocínio (MG). Duas frações granulométricas, $-10\# +20\#$ ($-1,70 \text{ mm} +0,84 \text{ mm}$) e $-20\# +65\#$ ($-0,84 \text{ mm} +0,210 \text{ mm}$), foram empregadas. O minério foi previamente submetido a etapas de secagem à 100°C ; britagem da fração maior que $3/8''$ ($9,52 \text{ mm}$); peneiramento na malha de $10\#$, por ser a abertura mais próxima daquela determinada por EL-MIDANY [7] como a ideal (entre 1 e 2 mm); moagem da fração maior que $10\#$; peneiramento nas faixas $-10\# +20\#$ e $-20\# +65\#$; e subsequente separação magnética com imã de mão, e deslamagem de cada fração.

Para avaliar o meio ácido foram utilizados o ácido sulfúrico P.A. ACS (95–97% e densidade 1,835 g/ml), fornecido pela Alphatec e o ácido fosfórico P.A. ACS (85%) produzido pela Dinâmica. Como agente recobridor foi analisado o álcool polivinílico (PVA), fornecido pela Sigma Aldrich (massa molecular igual a 130.000 e 99% hidrolisado).

2.2. Métodos

Os ensaios de flotação reativa foram realizados seguindo um planejamento fatorial 2^4 com duplicata, com o objetivo de se verificar as variáveis significativas do processo de flotação. As variáveis independentes analisadas foram a granulometria ($-10\# +20\#$ e $-20\# +65\#$), tipo de ácido (sulfúrico e fosfórico), concentração de ácido (5 e 10% v/v) e concentração de PVA (0,5 e 1% p/v). Para a realização dos testes, o condicionamento do minério foi realizado com *spray* de PVA sobre a superfície das partículas até que tornassem umedecidas. O processo de flotação foi conduzido em vidraria preenchida com 100 ml de solução ácida e massa de minério suficiente para formar uma monocamada observável no fundo do recipiente. O tempo selecionado para flotação foi de 6 horas (tempo selecionado após ensaios preliminares). Os materiais flotados e afundados foram removidos e lavados com água destilada após cada teste, sendo posteriormente filtrados em papel filtro ($20 \mu\text{m}$). Na seqüência, os produtos foram secos naturalmente para minimizar possíveis reações que ainda poderiam ocorrer entre os ácidos

e as partículas. Os afundados foram pulverizados em almofariz e pistilo de porcelana até granulometria 100% abaixo de 150# (0,106 mm), sendo então encaminhados na sequência para análise química via Espectrometria por Fluorescência de Raios-X. Os estudos seguiram o planejamento mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Planejamento fatorial 2⁴.

TESTE	GRANULOMETRIA	ÁCIDO	CONC. ÁCIDO (%)	CONC. PVA (%)
1	-10# +20#	Sulfúrico	5	0,5
2	-20# +65#	Sulfúrico	5	0,5
3	-10# +20#	Fosfórico	5	0,5
4	-20# +65#	Fosfórico	5	0,5
5	-10# +20#	Sulfúrico	10	0,5
6	-20# +65#	Sulfúrico	10	0,5
7	-10# +20#	Fosfórico	10	0,5
8	-20#+65#	Fosfórico	10	0,5
9	-10# +20#	Sulfúrico	5	1
10	-20# +65#	Sulfúrico	5	1
11	-10# +20#	Fosfórico	5	1
12	-20# +65#	Fosfórico	5	1
13	-10# +20#	Sulfúrico	10	1
14	-20# +65#	Sulfúrico	10	1
15	-10# +20#	Fosfórico	10	1
16	-20# +65#	Fosfórico	10	1

2.2.1. Caracterização do minério fosfático

A análise química das amostras foi realizada via Espectrometria por Fluorescência de Raios-X (FRX) conduzida no equipamento Spectrus Panalytical modelo Axios Fast.

As composições mineralógicas foram obtidas via ensaios de Difração de Raios-X (DRX). Estes testes foram realizados no Laboratório de Engenharia Química 1 do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES-ES). Os picos avaliados variaram entre 20 e 40° (2 θ), com passo igual 0,02 e taxa de varredura de 2 θ /min.

3. RESULTADOS

3.1. Caracterização do minério

A Tabela 2 mostra os valores obtidos das duas amostras (frações granulométricas) provenientes da alimentação da flotação, após análise química via técnica de Espectrometria por Fluorescência de Raios-x.

Tabela 2: Análises da alimentação dos testes de flotação via FRX.

TEOR (%)	-10# +20#	-20# +65#
P ₂ O ₅	14,20	12,31
Fe ₂ O ₃	8,25	6,84
MgO	7,43	9,98
CaO	25,72	24,47
Al ₂ O ₃	2,38	2,65
TiO ₂	4,80	4,13
SiO ₂	22,63	24,77
BaO	0,20	0,12
SrO	0,36	0,33
Nb ₂ O ₅	0,18	0,14
CaO/P ₂ O ₅	1,81	1,99

A Tabela 2 indica que a fração -10# +20# (-1,70 mm +0,84 mm) é a mais rica em P_2O_5 , com 14,2%, enquanto a fração -20# +65# (-0,84 mm +0,210 mm) apresenta teor de 12,31%. Para os teores de MgO, a fração -10# +20# registrou o teor de 7,43%, enquanto a fração -20# +65# registrou 9,98% deste óxido. Para a relação CaO/P_2O_5 , ambas as frações possuem valores acima do parâmetro industrial (inferior a 1,6). Estes resultados nos levam a inferir que há presença de carbonatos nas duas faixas, com maior teor de dolomita na fração mais fina, devido ao maior teor de magnésio.

Para confirmação das hipóteses levantadas acerca da mineralogia do minério, as amostras foram encaminhadas a análises de difração de raios-x, cujos resultados obtidos foram inseridos e analisados pelo software Match Versão 3.13, da Crystal Impact. A Tabela 3 indica a proporção dos picos dos minerais detectados em cada amostra.

De acordo com a Tabela 3, ambas as amostras possuem fluorapatita em sua composição como mineral do grupo dos fosfatos. A fração -10# +20# possui apenas a calcita como carbonato, e em menor proporção que a fração -20# +65# (2,1%). Enquanto a fração mais fina possui 7,3% de calcita e 1,6% de magnésio. O que leva a concluir que os altos teores de MgO estão associados a presença da flogopita ($K_2Mg_6Al_2Si_6O_{20}(OH,F)_4$).

Tabela 3: Análises da alimentação dos testes de flotação Via DRX.

MINERAL	-10# +20# (%)	-20# +65# (%)
Fluorapatita	53,4	50,3
Quartzo	29,8	21,2
Flogopita	7,6	6,3
Piroxênio	5,6	11,1
Calcita	2,1	7,3
Magnetita	1,6	2,2
Dolomita	Pico não detectado	1,6

3.2. Ensaio de flotação

Os resultados médios de cada teste para perda mássica e teores dos afundados estão mostrados no Quadro 1. Os melhores resultados foram encontrados para os testes 8 e 15, onde se obteve uma relação CaO/P_2O_5 abaixo de 1,6, associada a maiores teores de P_2O_5 . Em ambos os testes, os valores da relação CaO/P_2O_5 encontrados para os concentrados se mantiveram abaixo do estipulado pela indústria de fertilizantes, iguais a 1,51 e 1,35,

Quadro 1: Resultados dos testes segundo planejamento fatorial.

TESTE	PERDA MÁSS. (%)	P_2O_5 (%)	Fe_2O_3 (%)	MgO (%)	CaO (%)	Al_2O_3 (%)	TiO_2 (%)	SiO_2 (%)	BaO (%)	SrO (%)	Nb_2O_5 (%)	CaO / P_2O_5
1	2,78	12,15	8,58	4,88	24,62	1,74	4,40	22,89	0,16	0,34	0,19	2,03
2	10,11	9,02	8,05	6,73	24,66	1,64	4,16	26,04	0,13	0,30	0,15	2,74
3	17,31	16,59	10,32	6,65	23,98	2,60	5,51	26,50	0,17	0,35	0,24	1,46
4	13,89	14,57	8,97	9,15	23,43	2,29	4,92	28,93	0,12	0,30	0,18	1,62
5	5,28	11,98	9,16	4,70	26,11	1,37	4,91	24,27	0,16	0,34	0,20	2,18
6	9,44	8,71	7,30	5,88	24,89	1,09	4,27	26,07	0,13	0,30	0,15	2,87
7	23,33	13,56	11,08	7,17	22,06	2,47	5,87	30,32	0,16	0,33	0,24	1,63
8	20,00	15,63	9,09	9,26	21,86	2,23	5,10	30,70	0,13	0,29	0,18	1,51
9	3,98	12,44	9,70	4,92	26,11	1,72	5,14	24,12	0,21	0,36	0,19	2,10
10	5,00	8,36	7,12	6,17	22,93	1,39	3,80	24,25	0,11	0,28	0,13	2,74
11	17,78	13,87	11,33	7,53	23,26	2,60	6,01	28,11	0,16	0,32	0,21	1,68
12	15,00	12,95	9,03	9,60	23,74	2,48	4,90	29,93	0,10	0,31	0,17	1,84
13	3,33	12,64	8,77	4,53	25,80	1,35	4,63	23,28	0,16	0,34	0,20	2,04
14	8,33	8,92	7,31	5,77	24,42	1,11	4,17	25,68	0,13	0,30	0,16	2,75
15	16,94	16,81	10,12	6,51	21,28	2,42	5,59	27,94	0,17	0,32	0,21	1,35
16	20,78	11,58	9,49	9,41	22,69	2,37	5,43	32,44	0,11	0,29	0,18	1,96

respectivamente, e com maiores enriquecimentos de P_2O_5 . O teste 8, onde foi empregado a fração -20# +65#, uma elevação de 27% no teor de P_2O_5 foi observada, enquanto o teste 15, onde se utilizou a fração -10# +20#, este aumento foi da ordem de 18%, ambos em relação a amostra “in natura”. Os resultados mostraram que nenhum dos testes efetuados apresentaram concentrados com valores inferiores a 1% de MgO. A título de ilustração, a Figura 1 mostra a flotação das partículas executada no teste 15, empregando-se a fração -10# +20# com 10% (v/v) de ácido fosfórico e 1% (m/v) de PVA. A Figura 1 ilustra a flotação dos carbonatos, mostrando que o PVA é capaz de recobrir as partículas minerais e reter o gás carbônico gerado na reação com o meio ácido.

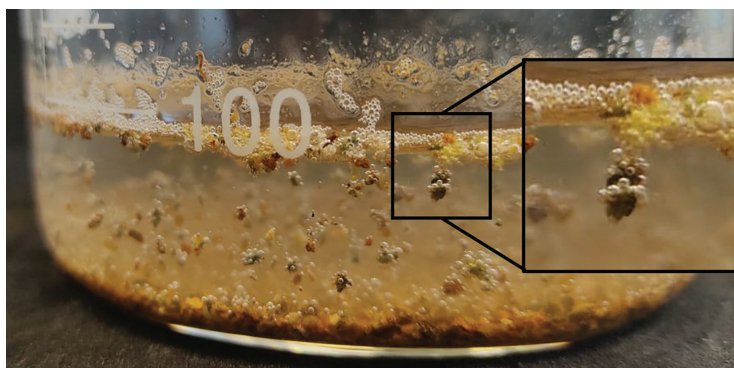


Figura 1: Flotação reativa das partículas na fração -10# +20# (Teste 15).

Os ensaios do planejamento fatorial 2^4 foram realizados em duplicata considerando-se 95% de confiança e intervalo bilateral, por meio da ferramenta estatística Minitab, cujos resultados foram avaliados em função da perda mássica, teores de P_2O_5 e MgO e relação CaO/ P_2O_5 .

O Quadro 1 mostra que, após a secagem das amostras houve uma redução mássica, que variou de cerca de 3% até 21%. Acredita-se que a dissolução dos carbonatos tenha sido a principal causa, uma vez que se tentou minimizar ao máximo a perda de massa durante o manuseio do flotado e afundado. Sendo assim, os dados de perda mássica foram inseridos e tratados pelo software estatístico Minitab e apresentados os gráficos Normal e de Efeitos Principais (Figuras 2a e 2b, respectivamente).

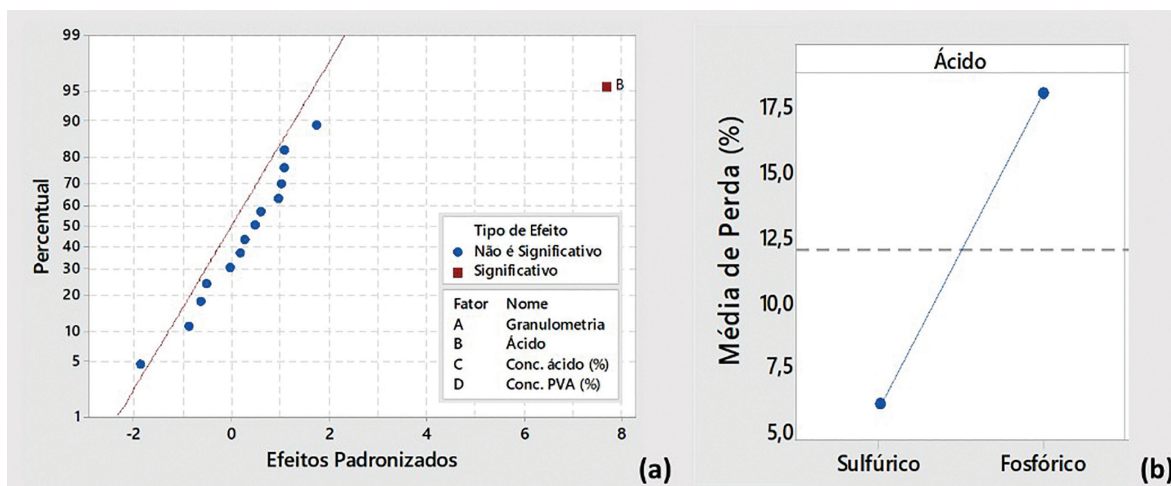


Figura 2: Avaliação da perda mássica: (a) Gráfico normal para indicação das variáveis significativas; (b) Gráfico de efeitos principais para os níveis avaliados da variável “Ácido”.

De acordo com a Figura 2a, a única variável a influenciar a dissolução dos carbonatos foi o “Tipo de ácido”. Quando o ácido sulfúrico foi substituído pelo fosfórico, houve favorecimento da dissolução, conforme mostra a Figura 2b.

Conhecido os resultados das análises químicas, os teores de P_2O_5 foram inseridos no Minitab na sequência, para análise das variáveis significativas nesta resposta, bem como sua influência no processo de flotação. Os resultados estão apresentados em termos dos gráficos Normal e de Efeitos Principais (Figuras 3a e 3b, respectivamente).

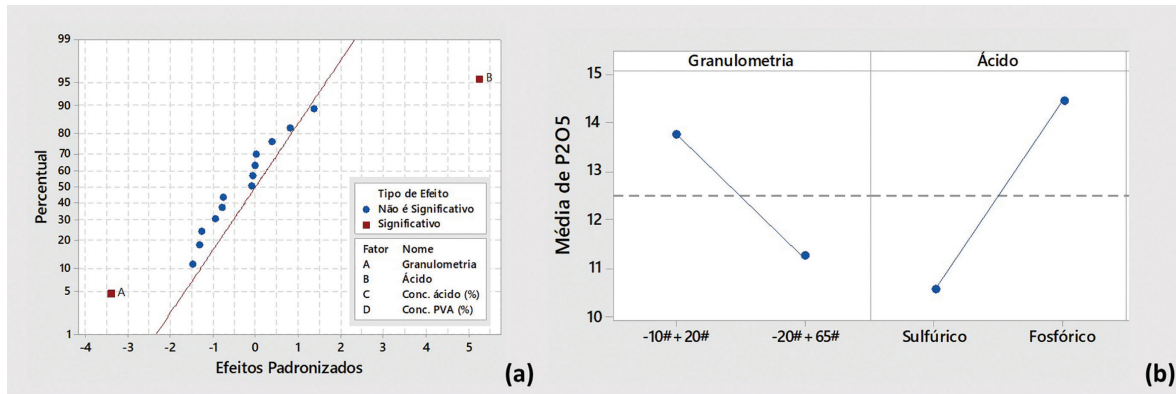


Figura 3: Avaliação do teor de P_2O_5 : (a) Gráfico normal para indicação das variáveis e interações significativas; (b) Gráfico de efeitos principais para os níveis das variáveis “Granulometria” e “Ácido”.

De acordo com o gráfico Normal (Figura 3a), observou-se que as variáveis granulometria e tipo de ácido influenciaram no teor de P_2O_5 . A granulometria influenciou negativamente na resposta, ou seja, a alteração da faixa granulométrica de -10# +20# para -20# +65#, promoveu a redução do teor de P_2O_5 (Figura 3b). Entretanto, deve-se considerar que o teor de alimentação da faixa -20# +65# foi menor em P_2O_5 do que a faixa -10# +20#, sendo respectivamente, 12,31% e 14,2%. Portanto, como o teste de flotação não está concentrando exclusivamente a apatita, é plausível que uma alimentação com menor teor de P_2O_5 produza um concentrado de apatita com teor mais baixo. Já o parâmetro tipo de ácido influenciou positivamente no processo. A substituição do ácido sulfúrico (5% v/v) pelo fosfórico (5% v/v) desencadeou um aumento do teor de P_2O_5 em 37%, quando empregou-se a faixa -10# +20# e 0,5% (m/v) PVA. Para a faixa -20# +65#, com 0,5% (m/v) de PVA, a mudança do ácido sulfúrico 10% (v/v) para o fosfórico 10% (v/v), promoveu um aumento do teor de P_2O_5 de 79%. Acredita-se que este fato tenha ocorrido devido ao favorecimento da dissolução dos carbonatos empregando ácido fosfórico, que culminou na elevação do teor de fósforo na solução.

Por ser um parâmetro avaliado industrialmente, o teor de MgO também foi analisado. A Figura 4a mostra o comportamento deste parâmetro através da plotagem do gráfico Normal.

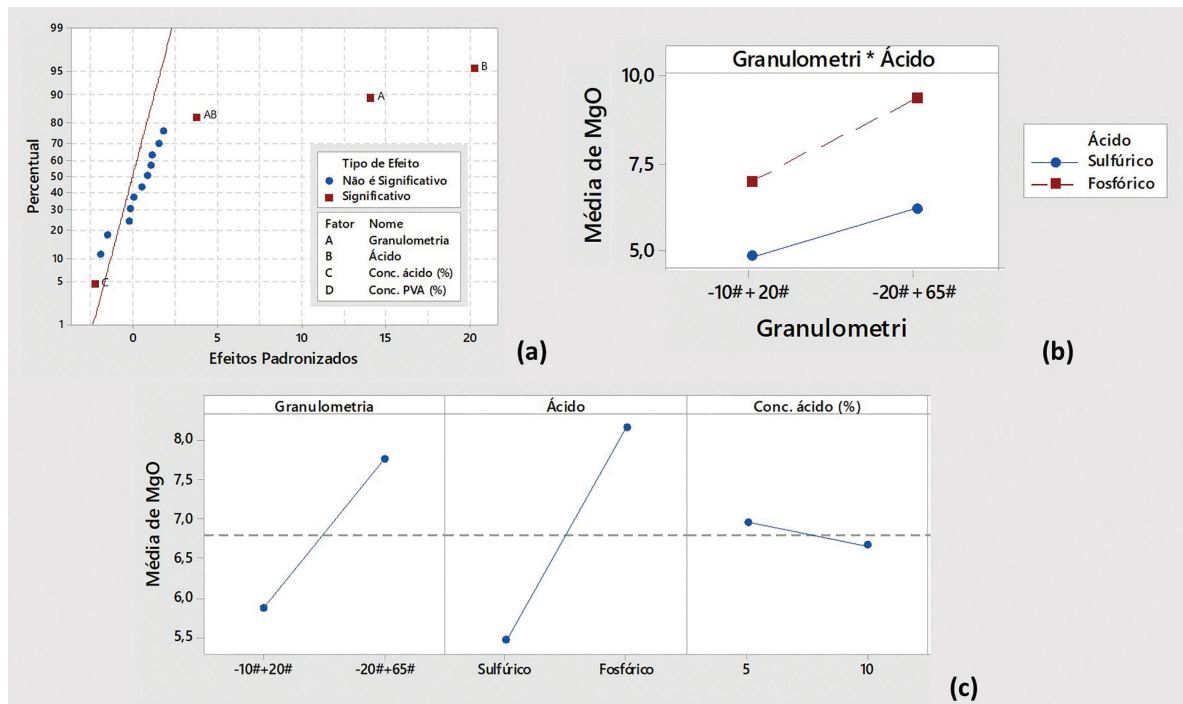


Figura 4: Avaliação do teor de MgO: (a) Gráfico normal para indicação das variáveis e interações significativas; (b) Gráfico de interação das variáveis “Granulometria” e “Ácido”; (c) Gráfico de efeitos principais para as variáveis “Granulometria”, “Ácido” e “Concentração de ácido”.

De acordo com a Figura 4a, as variáveis “Tipo de ácido”, “Granulometria” e “Concentração do ácido”, bem como a interação entre “Granulometria” e “Tipo de ácido”, influenciaram na resposta do teor de MgO. Enquanto a concentração do ácido influenciou de forma negativa (redução do teor com a elevação da concentração), as demais variáveis e interação entre granulometria e tipo de ácido, afetaram de forma positiva os resultados (Figura 4c). A mudança da faixa granulométrica de -10# +20# para -20# +65#, bem como a substituição do ácido sulfúrico para o fosfórico, promoveu o aumento do teor de MgO no concentrado. Entretanto, assim como foi discutido para o teor de P_2O_5 , o teor de MgO da alimentação dos testes para a faixa -20# +65# (9,98%) foi mais alto se comparado ao teor de MgO da faixa -10# +20# (7,43%). Este fato pode ter influenciado os resultados do teste, uma vez que a faixa -20# +65# possui dolomita em sua composição, além da flogopita (mineral do grupo das micas, classe dos filossilicatos, e é composto por magnésio).

Com relação ao efeito da interação entre granulometria e tipo de ácido sobre o teor de MgO, constatou-se a ocorrência de um favorecimento do aumento do teor de MgO no concentrado quando se alterou, tanto a faixa granulométrica de -10# +20# para -20# +65#, quanto o tipo de ácido (ácido sulfúrico para fosfórico), conforme Figura 4b.

Pode-se inferir que o ácido fosfórico atuou eficientemente na lixiviação da calcita, permitindo a visualização imediata da interação, ao liberar o CO_2 , conforme mostra a Figura 5. Entretanto, para que ocorra uma maior dissolução da dolomita, com consequente redução do MgO, faz-se necessário o ácido sulfúrico, uma vez que este apresenta um grau de ionização bastante elevado (ácido mais forte). O trabalho de LI *et al.* [12] corrobora com tal inferência. Os autores investigaram a eficiência da lixiviação de minério fosfático para recuperação de terras raras. Empregando ácido fosfórico, a eficiência da lixiviação no minério fosfático aumentou seguindo a ordem: quartzo, aluminossilicato, pirita, fluorapatita, dolomita e calcita [12].



Figura 5: Liberação imediata de CO_2 na interação entre fração -10# +20# e ácido fosfórico 10% (v/v).

Outro parâmetro químico importante avaliado pela indústria mineral é a relação CaO/P_2O_5 . Por esse motivo também foi analisado, sendo os valores encontrados inseridos no software estatístico Minitab a fim de serem investigados em relação as variáveis estudadas. As Figuras 6a, 6b e 6c mostram o comportamento do referido parâmetro por meio da plotagem dos gráficos Normal, de Efeitos principais e de Interação, respectivamente.

De acordo com o resultado mostrado pelo gráfico Normal, as variáveis “Granulometria” e “Tipo de ácido”, bem como suas interações, afetaram significativamente a relação CaO/P_2O_5 . Enquanto a granulometria afetou de forma positiva a relação CaO/P_2O_5 (aumento da relação com a mudança de granulometria, de -10# +20# para -20# +65#), as variáveis tipos de ácidos e suas interações com a granulometria, afetaram negativamente a resposta (Figura 6b e 6c). Portanto, ao substituir o ácido sulfúrico pelo fosfórico, houve redução no valor da relação CaO/P_2O_5 .

Assim como foi discutido para o teor de MgO e P_2O_5 , para a relação CaO/P_2O_5 a resposta da variável granulometria também pode estar sendo influenciada pelos valores da própria alimentação dos testes. Enquanto a faixa -10# +20# apresentou relação CaO/P_2O_5 de 1,81, este valor para a faixa -20# +65# foi de 1,99.

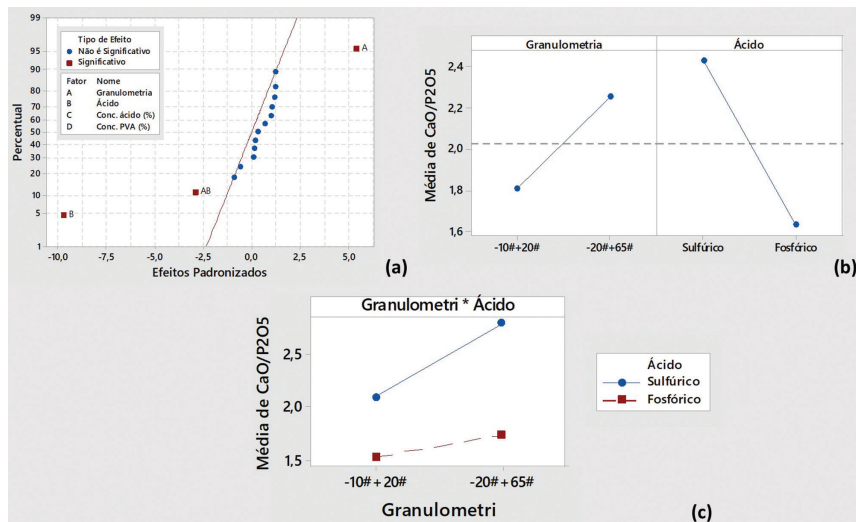


Figura 6: Avaliação da relação CaO/P₂O₅: (a) Gráfico normal para indicação das variáveis e interações significativas; (b) Gráfico de efeitos principais das variáveis “Granulometria” e “Ácido”; (c) Gráfico de interação entre “Granulometria” e “Ácido”.

A interação entre granulometria e tipo de ácido favoreceu a redução da relação CaO/P₂O₅ ao se trabalhar com uma granulometria entre 10# e 20# e com o ácido fosfórico, independente da sua concentração (5 ou 10% v/v), como mostra a Figura 6a.

Diante destas análises, verificou-se que o ácido fosfórico favoreceu a dissolução da calcita, e, portanto, a redução da relação CaO/P₂O₅. Enquanto o ácido sulfúrico favoreceu a redução de MgO do concentrado por ter um maior grau de ionização se comparado ao ácido fosfórico (constante de acidez do H₃PO₄: 7,5 × 10⁻³; constante de acidez do H₂SO₄: 10²). A maior redução de MgO ocorreu no teste em que se empregou -10# +20#, 10% (v/v) de ácido sulfúrico e 1% (m/v) de PVA, onde este valor foi de cerca de 39% (7,43% de MgO da alimentação para 4,53% no concentrado). Já com o ácido fosfórico, a maior redução ocorreu no teste em que se utilizou -10# +20#, com 10% (v/v) de ácido fosfórico e 1% (m/v) de PVA, onde essa redução foi da ordem de 12% (7,43% de MgO para 6,51%).

A concentração do PVA não foi significativa para nenhuma variável. De forma geral, observou-se que nenhum teste proporcionou teores de MgO inferiores a 1%. Em alguns testes, no entanto, foi possível obter valores das relações de CaO/P₂O₅ abaixo de 1,6.

Por não ser uma técnica que por si só obtém um concentrado de apatita, é plausível que não haja um enriquecimento significativo de P₂O₅, assim como El-Midany (2004) mostrou em seu trabalho. O autor reduziu o teor de MgO da alimentação de 3,04% para 0,65% no afundado, enquanto o teor de P₂O₅ se elevou apenas de 18,13% para 22,3%. Entretanto, os resultados aqui apresentados não foram satisfatórios quanto ao teor de MgO, porém assim como apresentado na caracterização mineralógica das amostras (Tabela 3), elas são compostas por flogopita, que é um silicato que possui magnésio, enquanto a proporção detectada de dolomita (carbonato de cálcio e magnésio) foi baixa. O que justifica assim a baixa eficiência da flotação reativa para reduzir os teores de magnésio presente na amostra estudada.

4. CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que a concentração de PVA não foi significativa para nenhum dos testes, no que se refere as respostas de perda mássica, teores de P₂O₅ e MgO e relação CaO/P₂O₅. Em contrapartida, o ácido fosfórico favoreceu a dissolução da calcita (perda mássica) e, conseqüentemente, a redução da relação CaO/P₂O₅ com subsequente elevação do teor de P₂O₅.

O melhor teste promoveu uma elevação de cerca de 30% no teor de P₂O₅ (12,31% para cerca de 16%), atingindo 1,51 para a relação CaO/P₂O₅ na faixa -20# +65#, ao utilizar 10% (v/v) de ácido fosfórico e 0,5% (v/v) de PVA.

Já para o teor de MgO, verificou-se que os melhores resultados ocorreram na presença de ácido sulfúrico. No entanto, não se observou valores de teor inferiores a 1%, conforme especificação da indústria, devido a principal fonte do magnésio ser da flogopita e não da dolomita.

De forma geral, os resultados mostraram um grande potencial deste tipo de flotação, revelando a necessidade de mais estudos para otimização e melhoramento dos resultados. Outro ponto fundamental é a imprescindibilidade de realizar estes estudos em maiores escalas para uma melhor representatividade dos resultados. Também soma-se a estes fatores, a relevância da busca por novos ácidos mais sustentáveis que sejam tão eficientes ou próximos daqueles inorgânicos analisados.

A continuidade de estudos relacionadas a este tipo de flotação, com a avaliação de minérios fosfáticos carbonatados de outras regiões do Brasil, bem como de minérios ainda mais ricos em carbonatos, é de suma importância para o crescimento do setor da mineração de forma responsável e sustentável.

5. AGRADECIMENTOS

Aos responsáveis pelo Laboratório de Tratamento de Minérios do CEFET/MG, Campus Araxá, pela realização da pesquisa em suas dependências; ao apoio concedido pela mineradora Mosaic Fertilizantes; ao Laboratório de Engenharia Química I, do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias, da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES-ES), pela realização das análises de Difração de Raios-X; e ao CEFET-MG, pela concessão da bolsa de estudos durante os primeiros meses de realização da pesquisa.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] NUNES, A.P.L., PERES, A.E.C., Reagentes depressores de carbonatos: uma revisão, Rio De Janeiro, Cetem/MCT, 2011.
- [2] RUAN, Y., HE, D., CHI, R., “Review on beneficiation techniques and reagents used for phosphate ores”, *Minerals (Basel)*, v. 9, n. 4, pp. 253, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/min9040253>.
- [3] HANNA, H.S., SOMASUNDARAN, P., “Flotation of salt-type minerals”, In: Fuerstenau, M.C. (ed), *Flotation: A.M. Gaudin memorial volume*, New York, AIME, pp. 197–271, 1976.
- [4] KAHN, H., SANT’AGOSTINO, L.M., TASSINARI, M.M.M.L., *et al.*, “Apatite from alkaline complexes — behavior in mineral processing and characterization techniques”, In: Zhang, P., Swager, K., Leal Filho, L., *et al.* (eds.), *Beneficiation of phosphates: technology advance and adoption*, Colorado, SME, pp. 53–63, 2010.
- [5] ZHENGXING, G., ZHIZHONG, G., HWANG, C.L., *Development of new technology for beneficiation of florida dolomitic phosphate resources*, Florida, FIPR, 1999.
- [6] ANTONY, A., “*Novel technique for the separation of dolomite from phosphate rock*”, M.Sc. Thesis, University of Florida, Florida, 2009.
- [7] EL-MIDANY, A.A., “*Separating dolomite from phosphate rock by reactive flotation: fundamentals and application*”, M.Sc. Thesis, University of Florida, Florida, 2004.
- [8] EL-MIDANY, A.A., EL-SHALL, H.E., SVORONOS, S., “Bubbles growth and their stability in reactive flotation process”, *Chemical Engineering And Processing: Process Intensification*, v. 48, n. 11–12, pp. 1534–1538, 2009. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2009.09.005>.
- [9] OLIVEIRA, M.S., “*Minério fosfático sílico-carbonatado: estudo fundamental*”, Tese de D.Sc., Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- [10] EL-SHALL, H., STANA, R., EL-MIDANY, A., *Removal of mgo from phosphate pebble by flotation: Phase II – final report*, Florida, FIPR, 2006.
- [11] CARVALHO NETO, A.G.V., SANTOS, D.I., RISSATO, S.R., *et al.*, “Avaliação das propriedades físicas, químicas e mecânicas de filmes de amido/PVA/argila bentonita modificados com metacrilato de glicidila”, *Revista Matéria*, v. 25, n. 03, pp. e12835, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620200003.1135>.
- [12] LI, Z., XIE, Z., HE, D., *et al.*, “Simultaneous leaching of rare earth elements and phosphorus from a Chinese phosphate ore using H₃PO₄”, *Green Processing And Synthesis*, v. 10, n. 1, pp. 258–267, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1515/gps-2021-0023>.